

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁵: C11D 3/43 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/14945 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Juli 1994 (07.07.94) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03493 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. December 1993 (10.12.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 43 468.8 22. December 1992 (22.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL-ECOLAB GMBH & CO. OHG [DE/DE]; Postfach 13 04 06, D-40554 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SKODELL, Birgit [DE/DE]; Alte Landstrasse 26, D-40489 Düsseldorf (DE). OS-BERGHHAUS, Rainer [DE/DE]; Südallee 47, D-40593 Düsseldorf (DE). ROGMANN, Karl-Heinz [DE/DE]; Ratiborerstrasse 41, D-40880 Ratingen (DE). FAUBEL, Heiko [DE/DE]; Löh 32, D-42929 Wermelskirchen (DE). TUCHERMANN, Herta [DE/DE]; Bruchstrasse 19h, D-40235 Düsseldorf (DE). (74) Anwalt: WILK, Hans-Christof; Henkel KGaA, TFP/Patentabteilung, D-40191 Düsseldorf (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, FI, JP, NO, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (54) Title: NEUTRAL LIQUID CLEANING AGENTS (I) (54) Bezeichnung: NEUTRALES FLÜSSIGES REINIGUNGSMITTEL (I) (57) Abstract <p>The water-based cleaning agents proposed have a pH between 5 and 9 in the undiluted state and contain, in addition to 1 to 25 % by wt. of non-ionic or anionic surfactant, 0.1 to 12 % by wt. of benzyl alcohol, 2-phenoxyethanol or 2-phenylethanol. The agents are intended for use in the undiluted state above all for cleaning hard surfaces and in the diluted state for cleaning textile floor coverings.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Reinigungsmittel auf wässriger Basis weisen in unverdünntem Zustand einen pH-Wert im Bereich zwischen 5 und 9 auf und enthalten neben 1 bis 25 Gew.-% an nichtionischem oder anionischem Tensid 0,1 bis 12 Gew.-% Benzylalkohol, 2-Phenoxyethanol oder 2-Phenylethanol. Sie werden im unverdünnten Zustand vor allem zur Reinigung harter Oberflächen und im verdünnten Zustand auch zur Reinigung textiler Beläge eingesetzt.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

"Neutrales flüssiges Reinigungsmittel (I)"

Die im folgenden beschriebene Erfindung liegt auf dem Gebiet der wäßrigen Reinigungsmittel, die für die Anwendung im Haushalt und Gewerbe vorgesehen sind.

Zur Reinigung von Gegenständen verschiedenster Art werden heute ganz überwiegend wäßrige Tensidlösungen, die gegebenenfalls weitere Wirk- und Zusatzstoffe enthalten können, eingesetzt. So haben beispielsweise in Haushalt und Gewerbe flüssige Allzweckreiniger weite Verbreitung gefunden, mit deren Hilfe sich Oberflächen aus Metall, lackiertem Holz, Kunststoff, keramischen Erzeugnissen und Glas problemlos reinigen lassen. Diese Reinigungsmittel, die zumeist anionische oder nichtionische Tenside als wesentliche Wirksubstanzen enthalten, können sowohl in konzentrierter Form als auch in mehr oder weniger verdünnter Form angewendet werden. Daneben werden flüssige Reinigungsmittel auch zur Reinigung von Textilien, insbesondere textilen Bodenbelägen eingesetzt. Hier erfolgt die Anwendung vorzugsweise in verdünnter Form oder in Form von Schaum.

Während früher flüssige Reinigungsmittel meist einen stärker alkalischen pH-Wert aufwiesen, der die Schmutzablösung begünstigte, oder aber einen verhältnismäßig stark sauren pH-Wert besaßen, wenn Kalkablagerungen aufgelöst werden sollten, hat sich in jüngerer Zeit eine Tendenz hin zu neutralen Reinigungsmitteln entwickelt, von denen man sich eine höhere Materialschonung und eine bessere Hautverträglichkeit verspricht. Hier sei nur beispielhaft auf die deutsche Offenlegungsschrift 22 20 540 und die amerikanischen Patentschriften 3 463 735, 3 882 038 und 3 939 090 verwiesen. Diese Vorteile der neutralen Reinigungsmittel mußten bisher in der Regel mit gewissen Nachteilen erkauft werden, von denen hier nur die geringere Reinigungskraft und das gegenüber alkalischen Mitteln geringere Netzvermögen erwähnt werden sollen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es in diesem Zusammenhang, ein ge-

genüber dem Stand der Technik verbessertes neutrales flüssiges Reinigungsmittel zu entwickeln. Als Neutralbereich wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung der Bereich zwischen den pH-Werten 5 und 9, insbesondere zwischen 6 und 8, angesehen.

Die erfindungsgemäße Lösung besteht in einem wäßrigen Reinigungsmittel, das in unverdünntem Zustand einen pH-Wert des obengenannten Bereichs aufweist und das dadurch gekennzeichnet ist, daß es 1 bis 25 Gew.-% an Tensid aus den Klassen der nichtionischen und/oder der synthetischen anionischen Tenside und 0,1 bis 12 Gew.-% an Alkohol aus der Gruppe Benzylalkohol, 2-Phenoxyethanol, 2-Phenylethanol und deren Gemische enthält. Besonders bevorzugt werden derartige Reinigungsmittel, bei denen der Gehalt an diesen Alkoholen 1 bis 5 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß sie bei der Anwendung auf festen Oberflächen beim Abtrocknen nicht zu Tropfen und zu größeren Flecken zusammenlaufen, sondern gleichmäßig abtrocknen und dadurch praktisch keine optisch störenden Rückstände auf den Oberflächen hinterlassen. Gleichzeitig weisen die Mittel sowohl im unverdünnten als auch im verdünnten Zustand eine außerordentlich hohe Reinigungsleistung auf. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Mittel selbst bei ungewöhnlich tiefen Temperaturen gelagert werden können, ohne daß Entmischungserscheinungen auftreten und ohne daß spezielle Gefrierschutzmittel zugesetzt werden müßten. Die gute Lagerstabilität ist auch dann gegeben, wenn in den Mitteln größere Mengen an Parfümölen eingearbeitet sind. Die Mittel stellen damit insgesamt eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik dar.

Bei den synthetischen anionischen Tensiden, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, handelt es sich vor allem um solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate mit einem C₉-C₁₅-Alkylrest und Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in

Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von α -Sulfofettsäuren, z. B. die α -sulfonylierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester von langkettigen primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d. h. von Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen oder sekundären Alkoholen dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid (EO) ethoxylierten aliphatischen langkettigen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanamide, sulfatierte Fettsäuremonoglyceride, langkettige Sulfobernsteinsäureester sowie die Salze von langkettigen Ethercarbonsäuren, die beispielsweise durch Umsetzung langkettiger, mit 1 - 10 Mol EO ethoxilierter Alkohole mit Chloressigsäure erhältlich sind. Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze eingesetzt, doch können auch Ammoniumsalze oder die Salze von Alkanolaminen mit 2 bis 6 C-Atomen verwendet werden. Besonders bevorzugte Aniontenside sind im Rahmen der vorliegenden Erfindungen die Alkansulfonate, die Olefinsulfonate und die Fettalkoholsulfate.

Die synthetischen anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Konzentrationen bis zu 25 Gew.-% enthalten. Vorzugsweise ist wenigstens 1 Gew.-% enthalten. Mittel, die für die unverdünnte Anwendung vorgesehen sind, enthalten vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% der anionischen Tenside, während Mittel, die vorzugsweise oder ausschließlich in verdünntem Zustand Anwendung finden, meist größere Mengen dieser Tenside, vorzugsweise 1 bis 11 Gew.-%, enthalten.

Als nichtionische Tenside eignen sich in erster Linie die Anlagerungsprodukte von 3 bis 20 Mol Ethylenoxid (EO) an primäre C₁₀-C₂₀-Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole oder an sekundäre Alkohole dieser Kettenlänge. Dabei können neben den hier-

bei umfaßten wasserlöslichen nichtionischen Tensiden auch die nicht vollständig wasserlöslichen niedrig ethoxylierten Fettalkohol-Polyglykolether mit 3 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse sein, vor allem dann, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Ebenfalls geeignet sind die entsprechenden Ethoxylierungsprodukte anderer langkettiger Verbindungen, beispielsweise der Fettsäuren und der Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen und der Alkylphenole mit 8 bis 16 C-Atomen im Alkylteil. In all diesen Produkten kann anstelle eines Teils des Ethylenoxids auch Propylenoxid (PO) angelagert sein. Weitere geeignete nichtionische Tenside sind auch die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiaminpolypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Als nichtionische Tenside eignen sich ebenfalls Mono- und Diethanolamide der Fettsäuren sowie langkettige Aminoxyde oder Sulfoxide, beispielsweise die Verbindungen N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und auch die wasserlöslichen Alkylglycoside, deren hydrophober C₈-C₂₀-Alkylrest mit einem meist oligomeren hydrophilen Glycosidrest glykosidisch verknüpft ist, beispielsweise C₁₂-C₁₄-Fettalkohol + 1,6 Glucose. In den erfindungsgemäßen Mitteln werden als nichtionische Tenside Ethoxylate von Fettalkoholen oder Oxoalkoholen mit 5 bis 15 Mol EO, Fettsäureethanolamide und Alkylpolyglucoside bevorzugt.

Die nichtionischen Tenside können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen bis zu 25 Gew.-% verwendet werden, mit der Maßgabe, daß die Summe aus anionischen und nichtionischen Tensiden in den Mitteln 1 bis 25 Gew.-% beträgt. In den Mitteln, die unverdünnt zur Anwendung kommen, liegt der Gehalt an nichtionischen Tensiden, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Gew.-%, während in den Mitteln, die vorzugsweise oder ausschließlich in verdünntem Zustand eingesetzt werden, der Gehalt an diesen Tensiden höher liegt und vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% beträgt. In vielen Fällen wird ein Gemisch aus anionischen und nichtionischen Tensiden verwendet, da sich hier Synergismen, insbesondere hinsichtlich der Reinigungswirkung, ergeben. In diesen Fällen wird ein Gewichtsverhältnis von anionischem zu nichtionischem

Tensid wie 7 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 5 : 1 bis 2 : 1 bevorzugt.

Neben synthetischen anionischen und/oder nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mittel auch amphotere Tenside und insbesondere Seifen in größerer Menge enthalten, wenn dies zur Erzielung besonderer Effekte erwünscht ist. Bei den amphoteren Tensiden handelt es sich um langkettige Verbindungen, deren hydrophiler Teil aus einem kationisch geladenem Zentrum (üblicherweise eine tertiäre Amino- oder eine quartäre Ammoniumgruppe) und einem anionisch geladenem Zentrum (üblicherweise eine Carboxylat- oder eine Sulfonatgruppe) besteht. Beispiele derartiger Tenside sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoacetat und N-Dodecyl-N,N-dimethyl-3-aminopropansulfonat. Bei den Seifen handelt es sich um die Alkali- oder Ammoniumsalze der Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen in der Kette. Beispiele sind C₁₀-C₁₈-Kokosfettsäurenatriumsalz, C₁₆-C₁₈-Talgalkylammoniumsalz und Myristinsäurekaliumsalz.

Der Gehalt an amphoteren Tensiden und/oder Seifen hängt vom gewünschten Effekt ab und kann bei den amphoteren Tensiden bis zu 10 Gew.-% und bei den Seifen bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, betragen. Wenn diese Tenside in den Mitteln enthalten sind, beträgt ihre Konzentration wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 Gew.-%, während die Obergrenzen vorzugsweise bei 5 bzw. 15 Gew.-% liegen. Hohe Gehalte an Seife sind insbesondere in solchen Mitteln vorgesehen, die beispielsweise bei der Anwendung auf Fußbodenbelägen einen pflegenden mattglänzenden Seifenfilm hinterlassen sollen und die deshalb auch als Wischpflegemittel bezeichnet werden. Hohe Gehalte an amphoteren Tensiden und/oder Seifen bedingen im allgemeinen gleichzeitig einen geringeren Gehalt an anionischen und/oder nichtionischen Tensiden, so daß der Gesamtgehalt an Tensiden in den konzentrierten, in verdünnter Lösung zur Anwendung, gelangenden Mitteln vorzugsweise nicht über 15 Gew.-%, insbesondere nicht über 10 Gew.-%, liegt.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Mittel sind die aromatischen Alkohole aus der Gruppe Benzylalkohol, 2-Phenoxyethanol und 2-Phenylethanol, die in den Mitteln einzeln oder im Gemisch enthalten

sind. Diese Alkohole sind anscheinend im Zusammenwirken mit den anionischen und/oder nichtionischen Tensiden für die besonderen Effekte der erfindungsgemäßen neutralen Reinigungsmittel verantwortlich. Bemerkenswert ist, daß verhältnismäßig geringe Gehalte an diesen Alkoholen für die beschriebenen Effekte genügen. Als Mindestgehalt sind etwa 0,1 Gew.-% anzusehen; vorzugsweise enthalten die Mittel nicht mehr als 12 Gew.-%. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt zwischen 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte wäßrige Mittel.

Neben den bereits genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Wirk- und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise reinigungsaktive Salze, Lösungsmittel, Viskositätsregulatoren, Lösevermittler, Farbstoffe, Konservierungsmittel und Parfümöle, sofern die vorteilhaften Wirkungen der erfindungsgemäßen Mittel dadurch nicht beeinträchtigt werden.

Bei den reinigungsaktiven Salzen, die in Mengen bis zu 10 Gew.-% in den Mitteln enthalten sein können, handelt es sich um wasserlösliche Salze, insbesondere Alkalisalze, von anorganischen oder organischen Säuren, die dazu dienen, die Reinigungswirkung und die Materialverträglichkeit zu verbessern und gegebenenfalls die Einflüsse der Wasserhärte zurückzudrängen. Als Beispiele seien Natriumcitrat, Natriumtriphosphat, Monokaliumphosphat, Kaliumpyrophosphat, Kaliumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat genannt.

Bei den Lösungsmitteln, die zusätzlich zu den obengenannten aromatischen Alkoholen in Mengen bis zu 10 Gew.-% enthalten sein können, handelt es sich um vollständig wassermischbare Lösungsmittel aus der Gruppe der Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen und der niederen Etheralkohole mit bis zu 8 C-Atomen, beispielsweise Ethanol, Isopropanol und Ethandiol. Diese Lösemittel dienen ebenso wie weitere gegebenenfalls einbezogene Lösevermittler dazu, auch bei Verwendung wenig wasserlöslicher Wirkstoffe die erfindungsgemäßen Mittel einphasig zu gestalten. Bei den Lösevermittlern, die auch als Hydrotrope bezeichnet werden, handelt es sich meist um Salze von nicht tensidisch wirkenden Sulfonsäuren, beispielsweise Natriumxyloisulfonat,

oder um Verbindungen, die die Struktur des Wassers stark beeinflussen, wie beispielsweise Harnstoff.

Die Herstellung der Mittel kann im einfachsten Falle durch Zusammenmischen aller Komponenten in beliebiger Reihenfolge geschehen. Werden wenig wasserlösliche Wirkstoffe eingearbeitet, so empfiehlt es sich häufig, diese zunächst mit den Lösungsmitteln zu vermischen und dann der wäßrigen Lösung der Tenside hinzuzufügen. Die Anwesenheit der aromatischen Alkohole wirkt sich dabei vorteilhaft bei der Stabilisierung wenig wasserlöslicher Verbindungen in den Mitteln aus. Der pH-Wert wird nötigenfalls mit Hilfe von Alkalien oder Säuren auf den gewünschten Wert im Neutralbereich (pH 5 bis pH 9) eingestellt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können sowohl unverdünnt als auch nach mehr oder weniger starker Verdünnung mit Wasser angewendet werden. Dabei kann ein und dasselbe Mittel sowohl im unverdünnten Zustand zur Entfernung starker Verschmutzungen meist punktuell verwendet als auch zur Flächenreinigung in verdünntem Zustand eingesetzt werden. In der Regel sind aber Mittel, die durchweg zur unverdünnten Anwendung bestimmt sind, weniger konzentriert als solche Mittel, für die regelmäßig zunächst ein Verdünnungsschritt mit Wasser vor der eigentlichen Anwendung vorgesehen ist. Mittel für die unverdünnte Anwendung enthalten daher meist mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-% Wasser, während die Mittel, die verdünnt werden, je nach vorgesehenem Verdünnungsgrad auch Wassergehalte unter 30 Gew.-% aufweisen können. Vorzugsweise liegt deren Wassergehalt zwischen etwa 40 Gew.-% und etwa 80 Gew.-% je nach beabsichtigtem Verdünnungsgrad, der vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 500, insbesondere 1 : 5 bis 1 : 50, betragen kann.

Der eigentliche Reinigungsvorgang besteht dann darin, einen saugfähigen Gegenstand, beispielsweise einen Lappen oder einen Schwamm, mit dem gegebenenfalls verdünnten Reinigungsmittel zu tränken und die zu behandelnde Oberfläche damit gleichmäßig zu wischen. Bei diesem Vorgang wird der Schmutz von der Oberfläche abgelöst und von dem Lappen bzw. Schwamm aufgenommen, um dann beim Ausspülen des Lappens oder Schwamms mit Wasser oder verdünnter Reinigungsmittellösung an dieses Medium abgegeben zu werden. Da

die Mittel auf nahezu allen Oberflächen außerordentlich gleichmäßig und streifenfrei aufzutrocknen, kann auf ein Nachspülen mit Wasser und andere Nachbehandlungen, wie Auspolieren, in der Regel verzichtet werden. Während die verdünnten Reinigungsmittellösungen gegebenenfalls auch zur Reinigung textiler Beläge, beispielsweise mit dem Sprühextraktionsverfahren verwendet werden können, liegt das Schwergewicht der Anwendung doch bei der Reinigung harter Oberflächen, wie Fußböden, Kunststoffoberflächen, lackiertem Holz, Glasscheiben und Kacheln.

Beispiele

Seifenreiniger

Durch Mischen der in Tabelle 1 angegebenen Komponenten wurden die Seifenreiniger gemäß Beispielen 1 bis 4 hergestellt. Soweit nicht anders angegeben, stellen die Zahlen in dieser und den späteren Tabellen Gewichtsprozente, bezogen auf die fertigen Mittel, dar und sind stets als reine Wirksubstanz gerechnet.

Die erfindungsgemäßen Mittel 2 bis 4 wurden dann hinsichtlich ihrer Reinigungskraft und ihrer Kältestabilität mit dem nicht erfindungsgemäßen Mittel 1 verglichen.

Die Reinigungswirkung wurde mit Hilfe eines Gardner-Waschbarkeits- und Scheuerprüfgerätes ermittelt, wie es in den Qualitätsnormen für Wischpflegemittel des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel e. V. beschrieben ist (Seifen-Öle-Fette, Wachse, 108, Seiten 526 - 528 (1982)). Bei dieser Methode wird eine weiße PVC-Folien mit einer Testanschmutzung aus Ruß und Fett versehen und unter standardisierten Bedingungen mit einem mit verdünnter (1 : 500) Reinigungsmittellösung getränkten Schwamm maschinell gewischt. Die Reinigungsleistung wird durch photoelektrische Bestimmung des Remissionsgrades gemessen.

Zur Beurteilung der Kältestabilität wurden die Proben bei 0 - 3 °C für 12 Wochen eingelagert. Während dieser Zeit wurden die Proben wöchentlich aus dem Gefrierschrank genommen und nach Erreichen der Raumtemperatur visuell beurteilt. Sichtbare Zeichen der Instabilität waren Ausflockungen, Bodensatz, Aufschwemmungen und Änderung der Viskosität. Die Bewertung wurde nach folgendem Maßstab vorgenommen:

- 0 einheitliche, homogene Probe
- 1 leichte Aufschwemmungen oder Bodensatz nach 12 Wochen
- 2 leichte Aufschwemmungen oder Bodensatz nach 3 Wochen
- 3 mittlere Aufschwemmung oder Bodensatz nach 3 Wochen
- 4 starke Aufschwemmungen oder Bodensatz nach 3 Wochen
- 5 sehr starke Aufschwemmungen oder Bodensatz nach 3 Wochen

Tabelle 1

| Beispiele | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Monochloracetamid | 0,1 | - | - | - |
| KOH | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| C _{16/18} -Alkansulfonat-Na | 13,5 | 13,5 | 13,5 | 13,5 |
| Kokosalkohol + 5 EO + 4 PO | 14,0 | 14,0 | 14,0 | 14,0 |
| Kokos-Palmkern-Fettsäure | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Ethanol | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Parfüm | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 2-Phenoxyethanol | - | 2,0 | - | - |
| 2-Phenylethanol | - | - | - | 1,5 |
| Benzylalkohol | - | - | 2,0 | - |
| Wasser | zu 100 | zu 100 | zu 100 | zu 100 |
| pH-Wert | 8,5 | 8,7 | 8,7 | 8,7 |
| Lagerstabilität bei 0 - 3° C | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Remissionswerte nach Gardner 0,2 %ig | 37 | 42 | 42 | 41 |

Aus den Prüfergebnissen werden sowohl bei der Kältestabilität als auch bei der Reinigungswirkung die Vorteile der erfindungsgemäßen Mittel deutlich.

Reiniger auf Basis von nichtionischem Tensid

Aus den in Tabelle 2 angegebenen Komponenten wurden durch intensives Mischen die Reiniger 5 bis 8 hergestellt. In allen Fällen wurde als letzte Komponente das Parfüm eingemischt. Die erfindungsgemäßen Mittel 6 bis 8 wurden dann hinsichtlich Rückstandsverhalten bei der Reinigung fester Oberflächen und hinsichtlich lagerstabiler Einarbeitung des Parfümöls mit

dem nicht erfindungsgemäßen Mittel 5 verglichen.

Das Rückstandverhalten der Mittel wurde geprüft, indem man je 100 ml einer 1 %igen Lösung des Mittels an einer schwarzen Kachelwand herablaufen und trocknen ließ. Nach dem vollständigen Abtrocknen wurde der Rückstand mittels einer Bewertungsskala von -5 bis 0 visuell beurteilt:

- 5 sehr starker Schleier, nicht polierbar
- 4 starke Schleier, schwer polierbar
- 3 mittelstarke Schleier, schwer polierbar
- 2 Schleierbildung, polierbar
- 1 wenig Schleier, leicht polierbar
- 0 keine Schleier oder Beeinträchtigung im Glanz

Die Stabilität des Parfüms in den Mitteln wurde in einem Lagertest im Wechselklima (12 Stunden bei 0 °C, 12 Stunden bei 40 °C) überprüft. Auch hier erfolgte die Beurteilung visuell, und zwar nach folgender Skala:

1. Sehr gutes Dispergiervermögen; die Parfümöltröpfchen sind gleichmäßig in der Lösung verteilt und trennen sich auch während des Lagertestes nicht mehr auf.
2. gutes Dispergiervermögen; nur ein Teil des Parfüms scheidet sich erst am Ende des Lagertestes als Tröpfchen ab.
3. Mittleres Dispergiervermögen; ein Teil der Parfümtröpfchen scheiden sich bereits nach 4 Wochen Lagerdauer ab.
4. Schlechtes Dispergiervermögen; das gesamte Parfüm scheidet sich schon nach 4 Wochen Lagerdauer ab.

Tabelle 2

| Beispiel | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Monochloracetamid | 0,1 | - | - | - |
| Kokosalkohol + 10 EO-Butylether | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| Kokosfettsäure C ₁₂ -C ₁₈ | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| KOH | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Benzolsulfonat -Na | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Parfüm | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| 2-Phenoxyethanol | - | 2,0 | - | - |
| 2-Phenylethanol | - | - | - | 1,0 |
| Benzylalkohol | - | - | 1,0 | - |
| Wasser | zu 100 | zu 100 | zu 100 | zu 100 |
| pH-Wert | 7,5 | 7,6 | 7,6 | 7,6 |
| Rückstandverhalten | -4 | -1 | -1 | -1 |
| Lagerstabilität | 4 | 1 | 1 | 1 |

Aus dem Prüfergebnis werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Mittel 6 bis 8 gegenüber dem nicht erfindungsgemäßen Mittel 5 deutlich.

Reiniger auf Basis von anionischem Tensid

Reiniger dieses Typs (9 - 12) wurden aus den in Tabelle 3 aufgeführten Rohstoffen durch intensives Mischen hergestellt. In allen Fällen wurde das Parfüm als letztes in die Mischung eingetragen. Die Prüfung der Mittel erfolgte nach denselben Kriterien und mit denselben Methoden wie bei den Beispielen 5 bis 8.

Tabelle 3

| Beispiel | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Monochloracetamid | 0,1 | - | - | - |
| Citronensäure | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| Natriumlaurylsulfat | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,50 |
| Kokosfettsäuredi- ethanolamid | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| Farbstoff | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Parfüm | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 2-Phenoxyethanol | - | 1,0 | - | - |
| 2-Phenylethanol | - | - | - | 0,75 |
| Benzylalkohol | - | - | 1,0 | - |
| Wasser | zu 100 | zu 100 | zu 100 | zu 100 |
| pH-Wert | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| Rückstandverhalten | -3 | 0 | 0 | 0 |
| Lagerstabilität Parfüm | 4 | 1 | 1 | 1 |

Aus den Prüfergebnissen sind auch hier sehr deutliche Vorteile der erfindungsgemäßen Mittel 10 bis 12 gegenüber dem nicht erfindungsgemäßen Mittel 9 erkennbar.

Patentansprüche

1. Wäßriges Reinigungsmittel, das in unverdünntem Zustand einen pH-Wert im Bereich zwischen 5 und 9 aufweist und das 1 bis 25 Gew.-% an Tensid aus den Klassen der nichtionischen und der synthetischen anionischen Tenside sowie 0,1 bis 12 Gew.-% an Alkohol aus der Gruppe Benzylalkohol, 2-Phenoxyethanol, 2-Phenylethanol und deren Gemische enthält.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend 1 bis 5 Gew.-% an Alkohol aus der Gruppe Benzylalkohol, 2-Phenoxyethanol, 2-Phenylethanol und deren Gemische.
3. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, das in unverdünntem Zustand einen pH-Wert zwischen 6 und 8 aufweist.
4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, das als weiteren Wirkstoff 0,1 bis 25 Gew.-% Seife enthält.
5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das als weiteren Wirkstoff 0,1 bis 10 Gew.-% amphoterer Tensid enthält.
6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das weitere Hilfs- und Zusatzstoffe aus der Gruppe reinigungsaktive Salze, Lösemittel, Lösevermittler, Farbstoffe, Parfümöle und deren Mischungen enthält.
7. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in unverdünntem Zustand zur Reinigung harter Oberflächen.
8. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 nach Verdünnung mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 1 : 500, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 50, zur Reinigung textiler Beläge oder harter Oberflächen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/EP 93/03493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C11D3/43

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO,A,91 00336 (BUCKEY) 10 January 1991 see page 12; examples 2,4,18,24,26 ---- | 1-8 |
| X | EP,A,0 286 167 (PROCTER& GAMBLE) 12 October 1988 see page 7, line 35; examples ---- | 1-4,6-8 |
| X | EP,A,0 106 266 (PROCTER&GAMBLE) 25 April 1984 see page 16 - page 21 ---- | 1,2,4-8 |
| X | WO,A,89 12673 (VAX APPLIANCES) 28 December 1989 see page 9; examples 1-3 ----- | 1,3,5-8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 1994

Date of mailing of the international search report

01.11.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 93/03493

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO-A-9100336 | 10-01-91 | US-A- 5080831 | 14-01-92 |
| | | AU-B- 626704 | 06-08-92 |
| | | AU-A- 5959390 | 17-01-91 |
| | | EP-A- 0479908 | 15-04-92 |
| | | JP-T- 5500524 | 04-02-93 |
| EP-A-0286167 | 12-10-88 | AU-B- 623852 | 28-05-92 |
| | | AU-A- 1419388 | 06-10-88 |
| | | FI-B- 91539 | 31-03-94 |
| | | JP-A- 1020295 | 24-01-89 |
| | | US-A- 5202050 | 13-04-93 |
| EP-A-0106266 | 25-04-84 | AT-T- 11565 | 15-02-85 |
| | | AU-A- 7108581 | 03-12-81 |
| | | CA-A- 1174551 | 18-09-84 |
| | | DE-A- 3176660 | 31-03-88 |
| | | EP-A, B 0040882 | 02-12-81 |
| WO-A-8912673 | 28-12-89 | GB-A- 2229446 | 26-09-90 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 93/03493

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C11D3/43

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO,A,91 00336 (BUCKEY) 10. Januar 1991 siehe Seite 12; Beispiele 2,4,18,24,26 --- | 1-8 |
| X | EP,A,0 286 167 (PROCTER& GAMBLE) 12. Oktober 1988 siehe Seite 7, Zeile 35; Beispiele --- | 1-4,6-8 |
| X | EP,A,0 106 266 (PROCTER&GAMBLE) 25. April 1984 siehe Seite 16 - Seite 21 --- | 1,2,4-8 |
| X | WO,A,89 12673 (VAX APPLIANCES) 28. Dezember 1989 siehe Seite 9; Beispiele 1-3 ----- | 1,3,5-8 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

0 1. 06. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Pfannenstein, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 93/03493

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|
| WO-A-9100336 | 10-01-91 | US-A- | 5080831 | 14-01-92 |
| | | AU-B- | 626704 | 06-08-92 |
| | | AU-A- | 5959390 | 17-01-91 |
| | | EP-A- | 0479908 | 15-04-92 |
| | | JP-T- | 5500524 | 04-02-93 |
| EP-A-0286167 | 12-10-88 | AU-B- | 623852 | 28-05-92 |
| | | AU-A- | 1419388 | 06-10-88 |
| | | FI-B- | 91539 | 31-03-94 |
| | | JP-A- | 1020295 | 24-01-89 |
| | | US-A- | 5202050 | 13-04-93 |
| EP-A-0106266 | 25-04-84 | AT-T- | 11565 | 15-02-85 |
| | | AU-A- | 7108581 | 03-12-81 |
| | | CA-A- | 1174551 | 18-09-84 |
| | | DE-A- | 3176660 | 31-03-88 |
| | | EP-A, B | 0040882 | 02-12-81 |
| WO-A-8912673 | 28-12-89 | GB-A- | 2229446 | 26-09-90 |